

Die schwedische Schieferölindustrie

Schjanberg, Edmund

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 3, 1951,
S. 216-238



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Die schwedische Schieferölindustrie

Von E. Schjånberg

Vorgelegt von Herrn E. Justi

Mit 5 Abbildungen

Abstract: When war conditions forced Sweden into the position to produce oil on her own, plants were erected at Kvarntorp in 1942, to make use of the immense local ledges of oil shale supplying 4,5% to 6,5% oil. The financial side of oil production was thus of minor importance. The investments were 81.000.000 sv. kr, the subsidies ran up to 33.000.000 sv. kr before oil imports were taken up again in 1946. By that time 220 000 cbm oil at a net cost of .52 kr per litre had been produced. Since then the investment was raised by 22.000.000 kr. Further technical improvements promise an annual profit of 1.000.000-kr in spite of the reduced sales price of .10 kr per litre fuel oil resp. .16 kr per litre petrol. This unique success was only possible by still continuing improvements of the oil production methods and the development of coordinated industries for various kinds of by-products. Summing up the present author reports upon the composition and the hauling of the oil shale, the different systems of furnaces, the oil extraction „in situ“ according to Ljungström, the coking plant, the lime kilns, the utilization of the pyrolysis gas, the light-petrol plant, the fuel and the refining plant. He gives a critical comparison on these different methods. Then he discusses as main products the oil, the white spirit and the Diesel-oil fraction, the heavy oil, the hydrogenation, the catalytic desulphuration, and the ash. As by-products he refers to the light concrete, the bricks, the cement, and the pyrolysis gas. The two last sections deal with the research and the economy.

Die Naturprodukte, die unter dem gemeinsamen Namen Mineralöle gehen, sind seit ältesten Zeiten bekannt und benutzt. Sie haben indessen erst während des neunzehnten Jahrhunderts größere Bedeutung erhalten, und die Gewinnung hat in großem Maßstabe begonnen. Neuerdings sind sie ein unentbehrlicher Verbrauchsgegenstand der Menschheit der ganzen Welt geworden. Leider sind die Vorkommen auf wenige Plätze der Erde beschränkt, weshalb die Länder, in welchen keine Vorkommen liegen, zur Kriegszeit und während Blockaden ganz auf die eigenen Hilfsmittel des Landes angewiesen sind. Der geologische Bau in Schweden schließt zwar wenigstens größere Vorkommen von Erdölquellen aus, aber es gibt statt dessen eine Auswahl von anderen Ausgangsmaterialien, wenn man Brennmateriel für Motoren in einem größeren Maßstabe herstellen will. Wünscht man indessen ein Brennmateriel, das direkt für verschiedenartige Motoren verwendbar ist und muß man auf die Menge, die Leichtverfügbarkeit und die Preislage der verschiedenen Ausgangsmaterialien Rücksicht nehmen, so hat man in Schweden nur Ölschiefer und vielleicht Torf zur Verfügung. Der erstgenannte von diesen ist Schwedens wichtigstes Ausgangsmateriel für seine Ölindustrie geworden.

Als der Import von flüssigen Brennmaterielen vom Westen 1940 beinahe vollständig abgeschnitten wurde, wurde eine staatliche Gesellschaft gebildet, der schwedische Reichstag bewilligte das notwendige Kapital, und für die

Fabrik wurde in Mittelschweden Kvarntorp in Närke bestimmt, wo Schwedens zur Ölgewinnung bestgeeigneter Schiefer vorkommt.

Der Schiefer ist in dem Meer abgesetzt worden, das vor ungefähr vierhundert Millionen Jahren, also am Ende der kambrischen Zeit, große Teile von Skandinavien bedeckte. Dies Meer war sehr seicht und zum großen Teil von Schlamm gefüllt, der reich vor allem an Kali und Phosphorsäure war. Es entstand eine sehr reiche Vegetation von Algen und anderen Pflanzen, was eine Voraussetzung zu einem reichlichen Tierleben wurde. Außerdem gab es große Mengen von Kalk, Eisen, Vanadin, Uran und Molybdän. Das Vorkommen von Fossilien zeugt von einer reichlichen Fauna und Flora.

Profil durch Kvarntorps Schieferlagerstätte

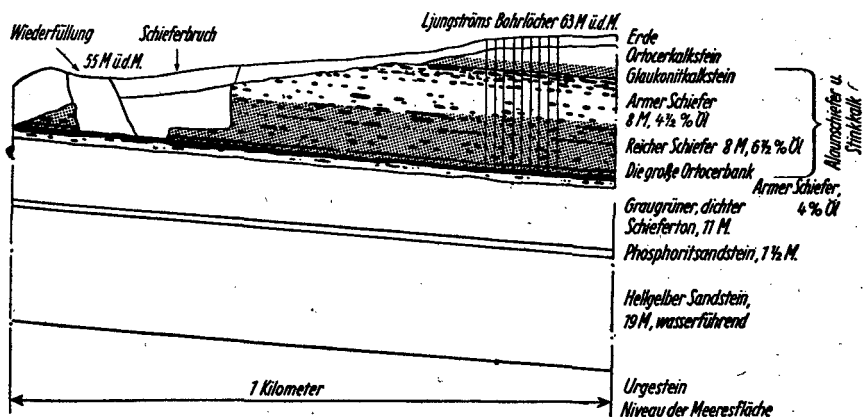


Abb. 1. Profil durch die Ölschiefer-Lager von Kvarntorp

Der Schiefer liegt nördlich einer ostwestlichen Verwerfungslinie. Tief unten auf dem Urgebirge liegt der Sandstein. (Abb. 1). Auf diesem liegt eine 16 bis 18 m mächtige Schieferschicht und über dieser Kalkstein und eine lockere Erdschicht in einer Dicke von 3 bis 10 m. Weil die Schichten etwas gegen Südost fallen und gegen Norden abnehmen, tritt der Schiefer dort zu Tage. Die Schiefermächtigkeit besteht aus zwei Schichten, einer unteren mit einer Mächtigkeit von 8 m (mittlerer Ölgehalt 6,5%) und einer oberen, ebenso mächtigen Schicht (mittlerer Ölgehalt 4,5%). Im Schiefer gibt es bituminösen Kalkstein in Form von Ballen oder Linsen.

Die Zusammensetzung des Schiefers variiert je nach den Umständen (Tiefe und Platz), unter welchen er gewonnen ist, aber durchschnittlich kann folgende Analyse als repräsentativ gelten:

SiO ₂	42—46%	Vd	etwa 0,05%
Al ₂ O ₃	12,5—14%	C	„ 18%
Fe ₂ O ₃	8—9%	H	„ 2%
MgO	etwa 0,9%	S	„ 7%
CaO	„ 1%	H ₂ O	„ 1%
K ₂ O	„ 4%	Asche	„ 73%
Na ₂ O	„ 0,4—1,0%	Heizwert	„ 2100 kcal/kg
U	„ 0,02%		

Das anorganische Material in diesem Tonschiefer oder Ölschiefer ist mit einer organischen Substanz imprägniert, das sogenannte Bitumen oder Kerogen, das hauptsächlich Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und gelegentlich Schwefel enthält. Durch Erhitzung wird ein großer Teil des Bitumengehaltes entfernt, wobei die organischen Verbindungen in andersartige umgewandelt werden und einen Rückstand von Kohlenstoff in der Schieferasche zurücklassen. Der abdestillierte Teil besteht teils aus einem nicht kondensierbaren Gas, aus einer Mischung von verschiedenen, meist brennbaren Gasen, teils aus einem kondensierbaren Gas, das ein Öl ergibt, das in seinen Eigenschaften teilweise mit rohem Mineralöl übereinstimmt. Es gibt also kein Öl in dem Schiefer von Anfang an, sondern es wird erst bei der Erhitzung gebildet, weshalb es unrichtig ist, von dem Ölgehalt eines Schiefers zu sprechen. Der Weg von den Kohlenstoffverbindungen im Schiefer zu den Gas- und Ölkomponten des Schwelgases bedeutet Gesamtreihen von verschiedenen Zersetzungsstufen, welche von Reaktionen zwischen den organischen und anorganischen Bestandteilen des Schiefers kompliziert werden.

Bei der Ölgewinnung aus Schiefer unterscheidet man prinzipiell zwischen zwei verschiedenen Wegen. Der eine besteht darin, daß das Generatorprinzip verwendet wird, das heißt, die brennbaren Bestandteile des Schiefers werden zur Entzündung gebracht, und die in einer Schieferschicht aufwärtssteigenden heißen Rauchgase bringen den Schiefer auf die Temperatur, die notwendig ist, damit das Öl gebildet und abdestilliert wird. Hierbei werden die Rauch- und Ölgase gemischt, weshalb ganz natürlich nach der Kondensation des Öles ein Gas bestehen bleibt, welches einen Wärmewert von nur 1000—1500 Wärmeeinheiten hat. Der andere Weg besteht darin, daß der Schiefer zur Schwelungstemperatur ohne Luftzutritt erwärmt wird, ein Weg, der bei drei von den Kvarntorp-Prozessen beschritten wird. Man erhält dann keine direkte Verbrennung des Schieferkokes. Die ölführenden Gase enthalten keine Verbrennungsprodukte, weshalb das Gas, das übrigbleibt, wenn das Öl auskondensiert worden ist, einen Wärmewert von 8000—9000 kcal/m³ hat. Eine Kombination von zwei Hauptprinzipien haben wir in unseren Bergh-Öfen. Bei diesen bekommt man sowohl Koksverbrennung als auch ölführende Gase, die zwar einige Verbrennungsprodukte enthalten, aber doch einen verhältnismäßig hohen Wärmewert haben. Das Grundprinzip bei der Bearbeitung des schwedischen Schiefers ist eine 100%ige Ausnutzung der wärmeökonomischen Möglichkeiten gewesen. Das Problem, den schwedischen Schiefer zu schwelen, ist also sowohl wärmetechnischer wie chemischer Natur.

Als das schwedische Ölschieferwerk 1941 aufgebaut werden sollte, wußte man nicht, welche von den damals bekannten vier Methoden für schwedische Verhältnisse die geeignetste war, weshalb beschlossen wurde, daß alle vier Methoden geprüft werden sollten.

Ehe der Schiefer den Öfen zugeführt wird, muß er zu der für die verschiedenen Öfen geeigneten Korngröße zerbrochen werden. Der Schiefer, der von dem Berge durch Sprengung losgemacht wird, wird mittels Bagger auf speziell gebauten Eisenbahnwagen von 20 Tonnen geladen, die zu einem in dem Schieferbruch liegenden Grobzerbrecher gezogen werden, wo der Schiefer eine erste Zerkleinerung auf ungefähr 20 cm große Stücke erhält. Mittels Transportband wird der grobzerbrochene Schiefer zu dem sogenannten Scheide-

haus geführt, wo der mitgeführte Stinkkalk mit der Hand weggenommen wird, so daß der zu den Feinzerbrechern ankommende Schiefer nur ungefähr 2% Stinkkalk hält. Der Feinzerbrecher besteht aus zwei doppelt wirkenden Hammerbrechern, jeder mit einer Kapazität von 100 Tonnen pro Stunde. Diese Brecher werden so eingestellt, daß der grobzerbrochene Schiefer die für die Öfen geeignete Größe erhält und daß das Verhältnis zwischen den verschiedenen Korngrößen das richtige wird. Mittels Transportband wird der feinzerbrochene Schiefer nach der auf 10 Betonsilos liegenden Siebanlage geführt, wo der Schiefer in die Korngrößen sortiert wird, welche durch die Forderungen der verschiedenen Öfen bedingt sind. Von den Silos wird dann der Schiefer durch Transporteure nach den verschiedenen Öfen geführt.

Berghs Methode

Das System nach Bergh, von dem Schweden S. V. Bergh schon 1920 ausgearbeitet und in einer Versuchsanlage 1922 in Stockholm und dann in einem größeren Maßstabe in den Anlagen der Marine am Kinnekulle aus-geprüft, ist in Kvarntorp erst modifiziert und dann beinahe ganz umgeändert worden.

Der Schiefer, in Stücken von 5—27 mm, wird in Retorten von $2\frac{1}{2}$ m Höhe und 200 mm Durchmesser aufgefüllt und durch diese langsam hinuntergeführt dadurch, daß der entgaste und verbrannte Schiefer in der Form einer ziegelroten Asche unten kontinuierlich herausgenommen wird. Die Asche wird mittels einer Drahtseilbahn nach einer Abladestelle verfrachtet. Die Wärme, die zu der Entgasung des Schiefers erforderlich ist, wird durch die Verbrennung des entgasten Kokes bei einer Temperatur von $800-900^{\circ}$ in einem Verbrennungsraum unmittelbar unter der Retorte in einer 80 mm-Schichtdicke produziert.

Die Rostfläche in jedem Schacht beträgt 1 m^2 . Die Verbrennungsgase streichen an der Außenseite der Retorte oder, genauer gesagt, an

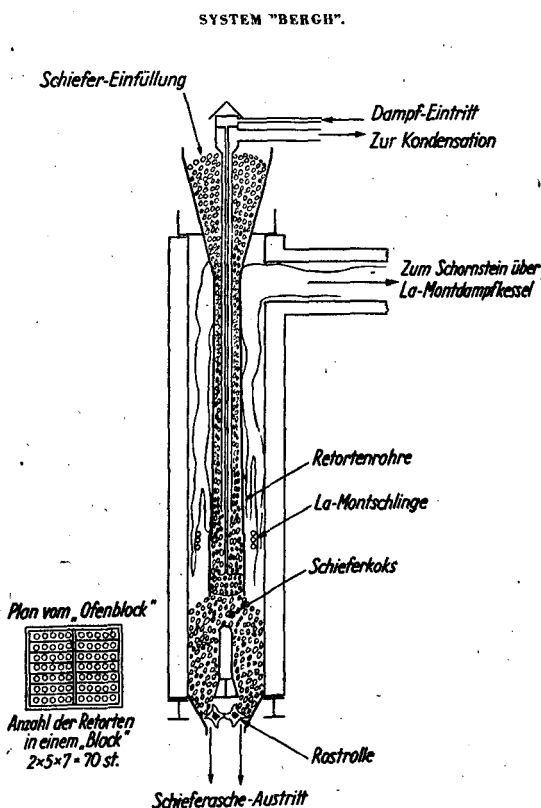


Abb. 2. Ofenanlage System „Bergh“

einer Batterie von 5 Retorten in einer gemauerten Verbrennungsmauer vorbei. Die Temperatur in dem unteren Teil der Retorte ist etwa 475° . Die Retorte, die im oberen Teil aus kiesel- und manganhaltigem Gußeisen und im austauschbaren Unterteil aus chromlegiertem Gußeisen (25% Cr) besteht, ist in ihren beiden Enden offen. Um die Verbrennungsgase zu hindern mit den Ölgasen abgesaugt zu werden, muß ein gewisses Gleichgewicht zwischen der Absaugung dieser letzteren und dem Zug im Schornstein herrschen, zu dem die Verbrennungsgase abgehen. Um sie so effektiv wie möglich zu trennen, wird Wasserdampf in das Unterteil der Retorte gleich unter dem Ölaussaugungsrohr eingeführt, wodurch sich ein Kissen aus Dampf in das Unterteil der Retorte legt. Der Dampf wird in La-Mont-Schlingen produziert, die in die heiße Zone der Verbrennungsgase hineingelegt sind. Nachdem die Rauchgase die Retortenbatterie verlassen haben, gehen sie über Abgasdampfkessel, wo der größere Teil der Restwärme in Dampf umgewandelt wird, zum Schornstein. Insgesamt werden pro Stunde 15 t Dampf mit einem Druck von 25 kg bei einem Durchsatz von etwa 20 t Schiefer produziert. Der über der Retorte befindliche Auffüllungstrichter ist unten gut isoliert, so daß dort keine partielle Entgasung stattfinden kann. Dadurch, daß der Wärmehalt in dem entgasten Schieferkoks (etwa 1200 kcal/kg) ausgenutzt wird, teils für die Entgasung des Schiefers, teils für die Dampfproduktion, hat diese Methode eine sehr gute Wärmebilanz; aber dadurch, daß es mit ziemlich großen Schwierigkeiten verbunden ist, die Verbrennungszone von der Ölgaszone ganz effektiv zu trennen, kann man nicht mit einer mehr als 80%igen Ölausbeute rechnen.

Die heißen Ölgase gehen zu einer für die ganze Ofenanlage gemeinsamen Kondensationsanlage, in welcher das Öl kondensiert wird. Aus dem Kondensat wird in einer Toppinganlage Benzin entnommen, während das getoppte Öl in der Form von Restöl als Heizöl abgegeben wird. Das in der Kondensationsanlage nicht kondensierbare schwefelwasserstoffhaltige Gas, das infolge des Stickstoffs, das von der Verbrennungszone hineinkommt, nicht höheren Wärmewert als 5000 kcal/m³ hat, geht über einen Gasbehälter nach dem Schwefelwerk.

Ein Bergh-Ofen mit einer Kapazität von etwa 500 t Schiefer pro 24 Stunden besteht aus 1120 in 16 Blöcke geordneten Retorten. Jeder Block enthält 14 Fächer mit 5 Retorten in jedem Fach.

Industrimetoders Methode

Der erste Probeofen nach dieser Methode wurde schon 1916 gebaut, und gute Resultate von großindustriellem Betrieb lagen aus Estland vor, als das Werk in Kvarntorp gebaut wurde.

Der Ofen mit einer Kapazität von 600 t Schiefer pro 24 Stunden besteht aus einem 60 m langen doppelgemantelten Tunnelofen von kreisförmigem Querschnitt und mit einem Durchmesser von 3,5 m (Abb. 3). Durch denselben werden mit Schiefer (Größe > 27 mm) gefüllte perforierte, 2,5 m hohe und 0,5 m breite Wagen geführt. Jeder Wagen enthält 3 t Schiefer. Der Ofen ist inwendig mit Wärmerohren versehen, durch welche Verbrennungsgase passieren, die in drei besonderen, neben dem Ofen aufgestellten gas- oder ölgefeuerten Feuerstätten produziert werden. Der Ofen ist in drei Sektionen geteilt, von

welchen die beiden ersten in Gleichstrom und die dritte in Gegenstrom arbeiten. Die Temperatur der Rauchgase von den drei Feuerstätten ist 740° , 680° bzw. 580° , während die Temperatur in den Auszugsenden der drei Sektionen 320° , 400° bzw. 440° beträgt. Die Verbrennungsprodukte kommen also nicht in Berührung mit den Ölgasen wie bei der Bergh-Methode, weshalb das Gas bei dem Tunnelofen von viel besserer Qualität ist. Die Restwärme der

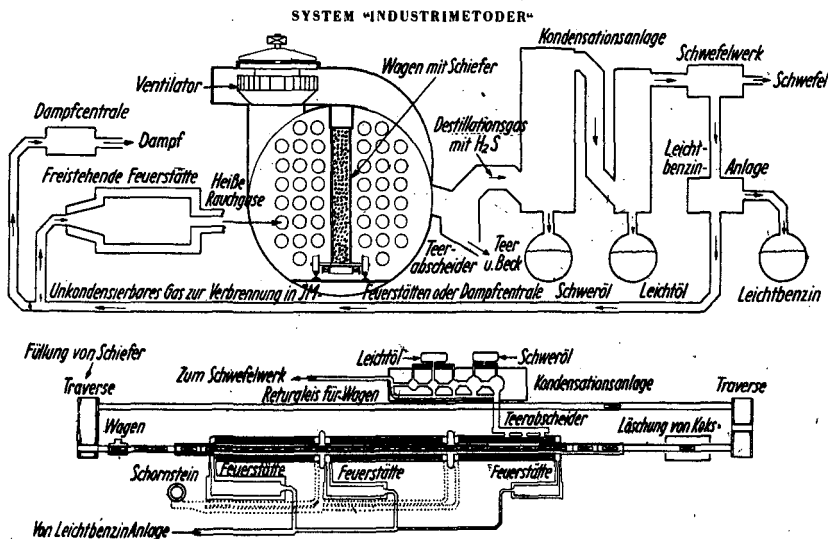


Abb. 3. Ofenanlage System „Industrimetoder“

Verbrennungsgase nach dem Weg durch die Wärmeröhre wird in einem La-Mont-Kessel ausgenutzt, wonach sie das System durch einen Schornstein verlassen. Um den Wärmeübergang von den Wärmeröhren zu dem Schiefer in den Wagen zu erhöhen, werden die Ölgase in dem Ofen gezwungen, mit Hilfe von auf dem Ofen befindlichen Zirkulationsventilatoren zu zirkulieren. Von der letzten Sektion werden die Ölgase über Pechabscheider entnommen und nach einer Kondensationsanlage geführt.

Die schwere, als Heizöl geeignete Ölfraction wird entnommen, indem man das Gas in zwei seriegekoppelten Rieseltürmen mit zirkulierendem auskondensiertem Schweröl wäscht, während das Leichtöl in drei seriegekoppelten Rohrkühlern mittels Wasserkühlung auskondensiert wird. Das nicht kondensierbare Gas wird nach dem Schwefelwerk geleitet. Der nach der Entgasung in den Wagen zurückgebliebene Koks wird nicht wie im Bergh-Ofen verbrannt, sondern die Wagen, die von dem Ofen durch Schleusen gehen, werden in einen Wagen abgefüllt, der nach einer Anlage geht, wo der Koks in Asche verbrannt wird.

Die Rockesholms-Methode

Der dritte Ofenprozeß, der in Kvarntorp zur Ausführung gekommen ist, basiert auf dem schottischen Verfahren, das in Kvarntorp modifiziert worden ist. Der zerkleinerte Schiefer (Größe 27—70 mm) wird in eine 8 m hohe und 0,7 m weite, unten etwas weitere Gußeisenretorte ausgefüllt und geht langsam durch diese hinunter; der untere Teil der Retorte besteht aus Schamotteziegel (Abb. 4). Die Erhitzung der Retorte erfolgt indirekt dadurch, daß Verbrennungsgase von den bei dem unteren Teil der Retorte in Kranz sitzenden Gasbrennern an der Außenseite der Retorte in gemauerten Verbrennungsschächten vorbeigehen, wo die Temperatur maximal 840° beträgt. Die Verbrennungsgase gehen dann über Überhitzer nach dem Schornstein ab. Wie bei dem IM-Ofen kommen also die Verbrennungsgase nicht mit den Ölgasen in Berührung. Zum Unterschiede von den Verhältnissen bei dem IM-Ofen wird Wasserdampf in den unteren Teil der Retorte eingeleitet. Hierdurch verhindert man, daß Luft in die Retorte hineinkommt, weil der entgaste Schieferkoks in unter der Retorte gehende Wagen entleert wird, die den heißen Koks nach der Koksverbrennungsanlage bringen. Durch Zusatz von Wasserdampf wird Wassergas gebildet, wodurch die Menge Ölgas sehr wesentlich zunimmt, so daß der Ofen im großen und ganzen mit

SYSTEM "ROCKESHOLM".

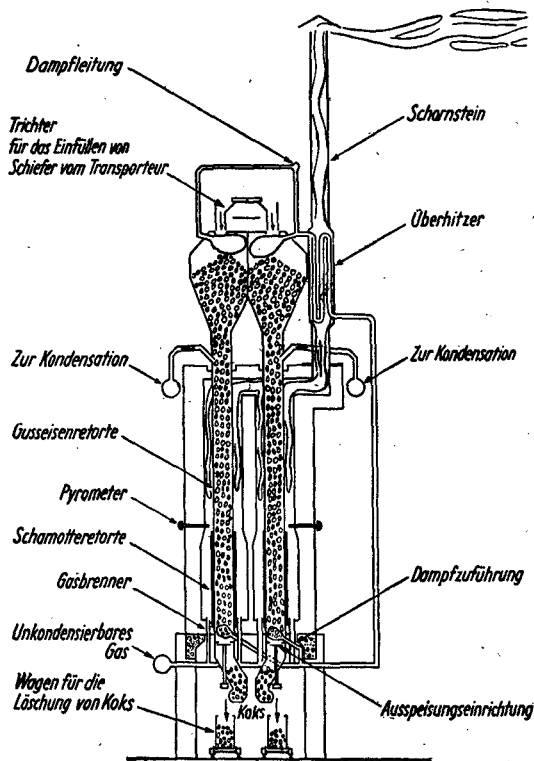


Abb. 4. Ofenanlage System „Rockesholm“

Brennmaterial selbstversorgend wird. Ein Teil vom Stickstoff des Schiefers bildet mit dem zugesetzten Dampf Ammoniak, das aus dem Kondensationswasser gewonnen wird.

Die Ölgase, die oben entnommen werden, werden in wassergekühlten Rohrenkühlern abgekühlt. Ein Ofenhaus mit einer Durchsetzungskapazität von 500 t Schiefer pro 24 Stunden hat 72 Retorten.

Ölgewinnung „in situ“ (die Ljungström-Methode)

Der Vorschlag, Öl aus Schiefer „in situ“ herzustellen, wurden im Jahre 1942 von verschiedenen Seiten vorgebracht. Bei den Anlagen in Kvarntorp

ist der von Dr.-Ing. Fr. Ljungström vorgebrachte Vorschlag, Öl durch elektrische Erhitzung des Berges zu gewinnen, zur Untersuchung aufgenommen worden, und im großen und ganzen zu unserer Zufriedenheit ausgefallen.

Das Feld, das entgast werden wird, wird in reguläre Sechsecke eingeteilt. In den Ecken der Sechsecke sind Rohre nach der unteren Grenzfläche des Schiefers niedergeführt. In diesen Rohren sind elektrische Gegenstromheizspulen niedergesetzt. Im Zentrum der Sechsecke sind die Rohre placiert, durch welche die Ölgase nach der Kondensationsanlage abgeleitet werden. Diese letzteren Rohre enden in der oberen Grenzfläche des Schiefers gegen den Kalkberg, während der Schiefer durch seine ganze Mächtigkeit aufgebohrt ist. Die Entfernung zwischen den Wärmeöffnungen ist 2,2 m.

Die Methode ist möglich dank der Schieferigkeit des Schiefers. Die Ölgase können dadurch horizontal im Berge nach der aufgetriebenen Öffnung in die Zentren der Sechsecke hin passieren. Nach oben wirkt die Erdschicht und der Kalkberg isolierend. Die Gewinnung wird sukzessiv in der Weise in Gang gesetzt, daß Spannung an eine gewisse Anzahl Reihen gelegt wird. Für jede Reihe, welche entgast ist, wird eine neue in Gang gesetzt, wodurch das Feld nach einer gewissen Ablaufperiode in einen stationären Zustand kommt. Die ankommende Spannung von 132 kV wird erst auf 22 kV und danach weiter in auf dem Felde transportablen Transformatoren hinabtransformiert. Insgesamt werden jedem Element etwa 40 MWh zugeführt. Der Energieverbrauch wird auf etwa 6 kWh/l Öl berechnet. Bei dieser Methode erspart man die Kosten für das Brechen und den Transport des Schiefers, für Zerbereitung, für Sieb- und Ofenanlagen, während man statt dessen Kosten für Bohrungen und elektrische Ausrüstung aufwenden muß. Die Anlagekosten werden infolgedessen reduziert. Was die Betriebskosten betrifft, werden diese von dem kWh-Verbrauch und von dem Preis der elektrischen Energie bedingt.

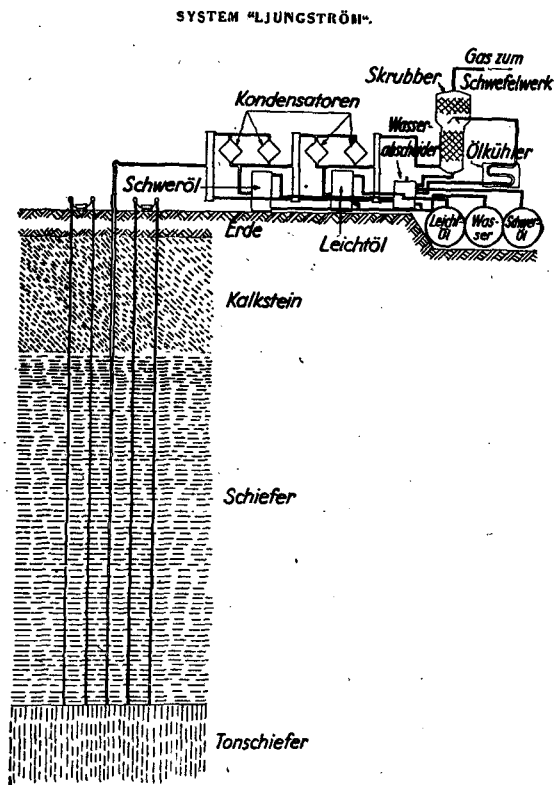


Abb. 5. Ölgewinnung „in situ“ nach Fr. Ljungström

Das Feld, das in Kvarntorp entgast worden ist, hat in einem Jahre 25 000 m³ Öl gegeben. Die Kondensationsanlage besteht aus speziell gebauten luftgekühlten Kondensatoren, in welchen ein Schweröl (spez. Gew. 0,92) und ein Leichtöl (spez. Gew. 0,78) erhalten werden.

Die Koksverbrennungsanlage

Bei zwei von den Ofenprozessen und bei der Ljungström-Methode wird der Wärmeinhalt des Kokes nicht ausgenutzt. Dies zu tun, bzw. den Koks zu verbrennen, ist ein sehr schwieriges technisches Problem, weil der Koks ein sehr schlechtes Brennmaterial mit hohem Aschegehalt (85%), geringem Wärmewert (etwa 1100 kcal/kg) und niedrigem Sinterpunkt (etwa 930°) ist. In den Bergh-Öfen wird ja der Koks unter Kühlung der Feuerbettung mit Luft verbrannt. Der Durchsatz pro m² Rostfläche ist aber sehr beschränkt. Es wäre besser, wenn man durch indirekte Kühlung die für die Verbrennung überflüssige Wärme wegführen könnte. Man sollte da mit einem ökonomischen Luftüberschuß eine für die Verbrennung geeignete Temperatur hervorbringen können. Die endgültige Lösung des Problems ist die geworden, daß geeignet ausgestaltete, wärmeaufnehmende Feuerflächen in geeigneter Weise gerade in die Feuerbettung eingesetzt worden sind (das La-Mont-Prinzip). Der erzeugte Dampf wird in einem besonderen Fach überhitzt (32 atü, 450°). Die Anlage besteht aus 40 Ofenschächten, von welchen 32 zu Dampferzeugung und 8 zu Überhitzung bestimmt sind. Außerdem gibt es 5 Abgaskessel für die Benutzung der Rauchgaswärme.

Die Kapazität des Ofens ist 1400 t pro 24 Stunden mit einer Produktion von etwa 45 t pro Stunde. Etwa 600 kcal/kg von im Schieferkoks anfänglich enthaltenen 1100 kcal können in dieser Weise in der Form von überhitztem Dampf ausgenutzt werden.

Die Kalköfen

Zu den Schieferöfen werden pro Jahr 1 000 000 bis 1 100 000 t Schiefer gebracht. Bei der Förderung dieser Menge erhält man gleichzeitig 225 000 t Schiefer unter 5 mm (Gestübbe), das nicht in den Schwelöfen verwendet werden kann, und 225 000 t bituminösen Kalkstein oder Stinkkalk. Von dieser Menge wird etwa die Hälfte in drei gasgefeuerten Schaftöfen verbrannt, wobei man etwa 50 000 t gebrannten landwirtschaftlichen Kalk mit 70% CaO erhält.

Die Ausnutzung des Schwelgases

Der schwedische Schiefer dürfte der gasreichste der Welt sein, das heißt, der Schiefer, der pro t bei Schwelung die größte Menge Gas gibt, weshalb das Problem, dies Gas auszunutzen, eine der wichtigsten Aufgaben der Gesellschaft gewesen ist. Die Zusammensetzung des Gases aus den verschiedenen Öfen geht aus der Tabelle hervor.

Das Schwelgas wird in einem Gasbehälter zusammengeführt, wodurch Druckausgleich und Gashomogenität erhalten werden. Das Gas aus dem Behälter wird in drei Schwefelwerke verteilt. In diesen wird der im Gas befindliche Schwefelwasserstoff mit Luft teilweise zu Schwefeldioxyd verbrannt, das mit

	Bergh	IM	Rockesholm	Ljungström
Schwefelwasserstoff (H_2S) ...	17	28	15	25
Kohlendioxyd (CO_2)	9	6	12	5
Kohlenoxyd (CO)	1	1	1	0,5
Sauerstoff (O_2)	0,5	0,2	0,5	0,1
Stickstoff (N_2)	35	14	25	2
Wasserstoff (H_2)	15	15	27	18
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (C_nH_{2n})	3,5	10	4	4
Gesättigte Kohlenwasserstoffe ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)	19	26	17	45,4

der übrigen Menge Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel katalytisch bei etwa 300° in Claus-Öfen reagiert. Der Schwefelwasserstoff in dem Rohgas (20%), von Cyanwasserstoff befreit, ist vor der Verbrennung nach dem IG-Alkazidverfahren zu 90% konzentriert worden.

Jedes Schwefelwerk hat eine jährliche Kapazität von etwa 7000 t Schwefel, das von Arsenik und Selen frei ist und nur max 0,1% Bitumen enthält.

Die Leichtbenzinanlage

Das von Schwefelwasserstoff befreite Gas enthält, obwohl es die Kondensationsanlage passiert hat, noch immer einige leichte Kohlenwasserstoffe in Form von sogenanntem Gasbenzin oder Leichtbenzin, das gegen 70% Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkt unter 100° enthält. Dies Benzin, das allerdings ziemlich schwefelhaltig (Schwefelkohlenstoff und organische Schwefelverbindungen) ist, ist sehr wertvoll, weil es wegen seiner leichten Natur ein notwendiger Bestandteil des fertigraffinierten Benzins ist. Das Leichtbenzin wird in der Weise herausgewonnen, daß das Gas vier 28 m hohe Brausetürme passiert, wo es bei niedriger Temperatur mit einem geeigneten Waschöl (einer Photogenfraktion) gewaschen wird. Das mit Gasbenzin von 3 bis 4% gesättigte Waschöl geht nach einem Abtreiber, in welchem das Gasbenzin mit Wasserdampf abgetrieben wird. Das abgetrennte und danach rektifizierte Benzin hat ein spezifisches Gewicht von 0,72.

Brennmaterial

Wenn das Leichtbenzin und der Schwefel entnommen sind, bleibt ein Gas übrig, das immer noch einen so hohen Wärmewert wie 5000 kcal/m^3 hat. Ein Teil dieses Gases wird jetzt als Brennmaterial in den (IM- und Rockesholm-)Öfen verwendet, während der Rückstand in einer Kraft- und Dampfzentrale Dampf gibt, der eine Kondensations- und eine Gegendruckturbine, jede von 8000 kW, speist.

Die Raffinieranlage

Die ganze jährliche Ölproduktion bei den Anlagen in Kvarntorp erreicht die Höhe von etwa 81000 m^3 , hiervon 11000 m^3 Gasbenzin. Die übrige Ölmenge von 70000 m^3 wird von den Kondensationsanlagen über Zisternen nach einer Toppanlage gepumpt. In dieser wird das Benzin von dem Siedepunkt unter 230° mit Wasserdampf abgetrieben. Das Rückstandöl mit einem Wärme-

wert von etwa 10000 kcal/kg ist unmittelbar als Heizöl brauchbar. Die überdestillierte Benzinfraktion zusammen mit dem Gasbenzin wird Raffinierung und Destillation unterworfen.

In bezug auf die ganz spezielle Natur des Schieferbenzins sind die Raffinierungsbedingungen so gewählt, daß man ein hochwertiges Produkt mit einem Minimum von Verlusten erhält. Also können Reaktionstemperatur und Reaktionszeit zwischen Chemikalien und Rohbenzin in ziemlich weiten Grenzen variiert werden, während sie je nach Bedürfnis genau bestimmt werden können. Auch die Destillationsbedingungen sind ganz spezifisch, so daß ganz stabile Produkte mit geringem Schwefelgehalt erhalten werden. In der Destillationsanlage befinden sich eine Druckkolonne und zwei Vakuumkolonnen (90 und 95% Vakuum). Im allgemeinen werden die drei Fraktionen $< 100^\circ$, 100—190 und 190—230° entnommen. Je nach Wunsch kann man die obere Temperaturgrenze der zweiten Kolonne bis etwa 205° erhöhen. Zu der Destillationsanlage gehört auch eine Anlage zur Verseifung von bei der Raffinierung gebildeten Estern und eine Plumbitanlage, in welcher im Benzin und Photogen enthaltene Merkaptane entfernt werden.

Vergleich zwischen den verschiedenen Herstellungsmethoden

Es ist noch zu früh, sich über die gegenseitigen Vorzüge der verschiedenen Herstellungsmethoden bestimmt auszusprechen. Ein fortgesetzter ungestörter Betrieb in Kvarntrop soll allmählich nachweisen, in welche Richtung ein vergrößernder Ausbau gehen soll.

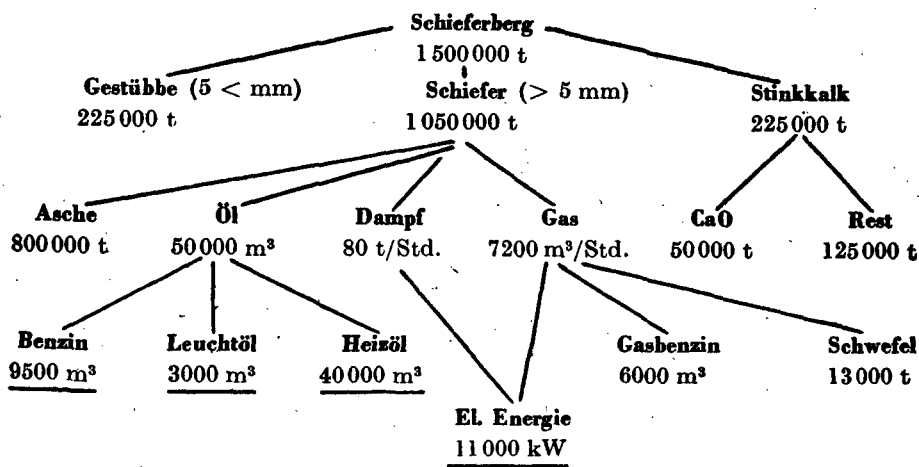
Sämtliche Öfen geben ungefähr dieselben Nettoproduktionskosten, während die Ljungström-Methode verhältnismäßig höhere Betriebsausgaben er-

Von einer Tonne 6%igem Schiefer erhält man:

Produkt	Bergh	IM	Rockesholm	Ljungström
Öl (kg)	38	45	45	36
Spez. Gew.	0,975	0,970	0,970	0,870
Der erste Tropfen bei ..	80°	60°	80°	45°
5% bis	140°	120°	150°	70°
10% „	160°	135°	175°	90°
20% „	190°	165°	215°	125°
30% „	225°	190°	250°	155°
40% „	265°	225°	285°	180°
50% „	300°	260°	300°	210°
60% „	—	300°	—	245°
70% „	—	—	—	270°
Rohbenzin $< 170^\circ$	etwa 15 vol%	etwa 20 vol%	etwa 10 vol%	etwa 35 vol%
Rohphotogen				
170—230°	15 vol%	etwa 20 vol%	etwa 15 vol%	etwa 20 vol%
S-Gehalt				
(Fraktion $< 170^\circ$) ..	1,3%	1,2%	1,0%	0,8%
Jodzahl (Hübl)				
(Fraktion $< 170^\circ$) ..	130	140	130	60
Gas (m ³)	60	30	110	40
kg S	14	12	23	15
„ Gasbenzin (170°) .	6	6	9	4
„ Gasöl	6,9	5,7	11,0	8,0
„ Asche bzw.	730	—	—	—
„ Koks	—	820	800	—

fordert. Die letztere Methode ist jedoch wesentlich billiger in der Anlage. Die höchste Ausbeute von Öl, Gas und Schwefel erhält man bei dem Rockesholms-Ofen, während das Ljungström-Verfahren die geringste Ausbeute ergibt, aber dagegen Ölprodukte, welche sich mehr zur Herstellung von Fliegerbenzin, Transformatoröl, Schmieröl und anderes als das Ofenöl eignen. Daß man bei der Ljungström-Methode eine bessere Qualität erhält, ist ja nur zu erwarten, weil man bei einer langsamen Schwelung von Schiefer immer eine bessere Qualität auf Kosten der Ausbeute erhält. Wie der Vergleich auch einmal ausfällt, hat man nur das Recht zu sagen, daß die gegenwärtige Kombination im Gedanken an die Anlagekosten, Produktion, die Korngröße des Schiefers und die Wärme- und Kraftversorgung glücklich gewesen ist.

Das Werk verbraucht bzw. erzeugt gegenwärtig jährlich folgende Mengen der verschiedenen Produkte:



Dazu kommen 30 000 m³ Öl und 3 000 m³ Gas/St von dem Ljungström-Feld, was jährlich einen Zuschuß von 15 000 m³ Benzin, 13 000 m³ Heizöl, 6 000 t Schwefel und eine Restgasmenge von 2 000 m³/St gibt.

Man fragt sich nun, ob es sich hier um ein industrielles Werk handelt, das nur Bedeutung während Kriegen und Blockadezeiten hat, oder ob es wirtschaftlich betrieben werden kann, so daß es gerechtfertigt sein kann, auch während Friedenszeiten den Betrieb zu erhalten.

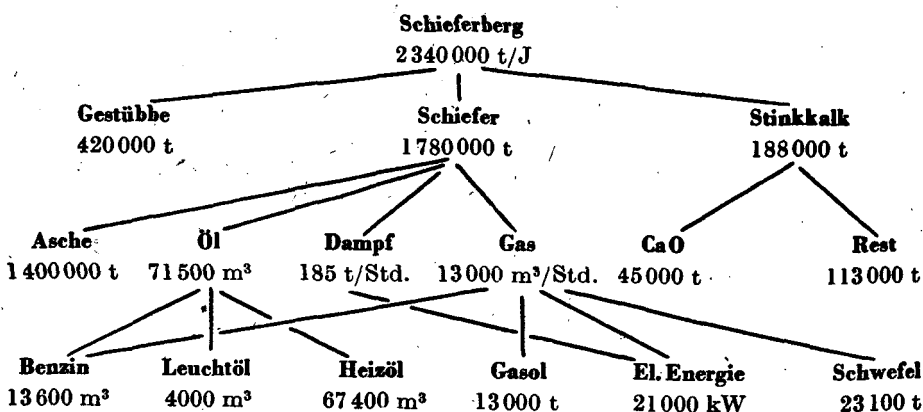
Es ist klar und deutlich, daß hier der schwedische Schiefer an der Grenze der Möglichkeit einer wirtschaftlichen Ausbeute liegt; so können nur Rationalisierungsmaßnahmen und der Ausbau der Nebenproduktherstellung dies möglich machen. Wie aus der folgenden Darstellung hervorgeht, fehlen nicht die Voraussetzungen zum Gelingen. Das Lohnkonto beträgt nur etwa 50% von den Totalkosten und kann vermindert werden. Nur durch die Erhöhung der Kapazität der vorhandenen Anlagen können Ersparnisse gemacht werden.

Die guten Ergebnisse, die bei der Verbrennung des Schieferkokes erhalten worden sind, haben zur Verwendung der Methode bei den Bergh-Öfen ermutigt. Die Kapazität wird bei diesen ganz von der Geschwindigkeit be-

stimmt, mit der die Asche verbrannt und ausgeschieden werden kann. Um die Verbrennung des Kokes auf der in den Öfen untergebrachten Rostfläche erhöhen zu können, sind Dampfschlingen in das Koks Bett eingesetzt. Betriebsversuche in einem Bergh-Ofen haben ergeben, daß der Schieferdurchsatz und damit auch die Öl-, Gas- und Dampfproduktion 2,5 mal erhöht werden kann, welches bedeutet, daß die Kosten pro Einheit Erzeugnis bedeutend ermäßigt werden können.

Das bei dem IM-Ofen hergestellte Öl ist ein wenig teurer als das von dem Rockesholm-Ofen erhaltene. Durch die Ausführung gewisser Umbauten dieser Retorten und der Erhitzungseinrichtungen kann man wahrscheinlich eine Kapazitätzunahme von 60% erreichen. Wenn dies geschehen ist, wird nur ein IM-Ofen im Gange erhalten werden. Das Produktionsvolumen des Werkes wird durch diese Veränderung im großen und ganzen hinsichtlich Ölausbeute unverändert, bezüglich Dampf und Gas besser.

Nach dem Umbau der drei Bergh-Öfen und des Rockesholm-Ofens wird im Jahre 1953 die Kapazität des Werkes die in folgender Tabelle wiedergegebenen Werte erreichen:



Dazu kommt die Produktion der Ljungström-Anlage.

Ein weiterer Ausbau der Öfen und des Ljungström-Feldes ist nicht möglich ohne gleichzeitigen Ausbau sämtlicher Hilfsabteilungen wie zum Beispiel Werkstätten, Zerbrecher- und Transporteinrichtungen, Raffinerie usw.

Was die Nebenproduktherstellung betrifft, so ist von seiten der Gesellschaft seit Beginn des Werkes diesen Möglichkeiten das größte Interesse entgegengebracht worden, hochveredelte Ölprodukte und wertvolle Nebenprodukte herzustellen.

Für eine Industrie von dem Charakter des Schieferölwerkes spielt u. a. die Wärmeökonomie die größte Rolle, und es ist klar, daß die Ausnutzung des größtmöglichen Teils des Wärmehalts des Schiefers von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Wie schon früher gesagt, wird das von Schwefelwasserstoff- und Gasbenzin befreite Gas als Brenngas im Werke verwendet. Indessen enthält dies Gas einige Kohlenwasserstoffe, welche von chemisch-technischem Gesichtspunkt sehr wertvoll sind und welche auf eine bessere Weise als als Brenngas verwendet

werden können. Ich denke hierbei zuerst an die gasförmigen Kohlenwasserstoffe mit drei und vier Kohlenstoffatomen, also Propan, Propylen, Butan und Butylen, die schon bei einem mäßigen Überdruck in Flüssigkeitsform übergehen. Diese Mischung wird Gasol genannt, ursprünglich ein deutscher Name. Eine Anlage für die Gewinnung von Gasol aus dem Gase ist fertig, um am 1. Juli in Betrieb gesetzt zu werden.

Diese Anlage besteht aus einer Druckölwäsche, in welcher die Kohlenwasserstoffe bei 20 atü im Öl gelöst und getrennt von den nichtlöslichen Inerten ausgeschieden werden, und aus einem Aufarbeitungsteil, in welchem die einzelnen Kohlenwasserstoffe unter Druck durch nacheinander geschaltete Destillationen in verschiedene Fraktionen geteilt werden.

Die Leistungsfähigkeit der Anlage beträgt jährlich 15000 t Gasol. Dieses Produkt wird als Wirtschafts- und Industriebrennmaterial, zur Beimischung von niedrigwertigem Gas, als Schutzgas, zum Schneiden von Blech und in kleineren Gaswerken in Mischung mit Luft als Leuchtgas verwendet. Es wird in gewöhnlicher Weise in Tankwagen und Flaschen verteilt. Wir haben auch daran gedacht, gewisse Mengen als Ausgangsmaterial zur Herstellung einer Mehrzahl wertvoller chemisch-technischer Produkte zu verwenden.

Die Produkte, die aus Gasol hergestellt werden können, sind wohlbekannt und einfach und können teilweise auch aus anderen Rohmaterialien hergestellt werden. Kvarntorp wird darum eine kleinere Anzahl Produkte auswählen, zu deren Herstellung ganz spezifische natürliche Voraussetzungen vorliegen.

Mit Rücksicht auf die Rohmaterialien, die außer dem Gasol notwendig sind, hat man verschiedene Wege zu gehen. Ich kann hier nicht im einzelnen auf diese eingehen. Es würde zu weit führen. Ich will nur einige Produkte aufzählen, auf die wir in erster Linie zielen: Polybenzin mit einer Mischungsoktanzahl von 100 bis 110, Propyl- und Butylalkohole und entsprechende Äther und Ketone, Oxyde und Glykole und einige Nitroprodukte. Alle diese Produkte sind ja gute Lösungsmittel

Das Öl

Die große Anzahl verschiedener Kohlenwasserstoffe, mit welcher man speziell in einer Schieferölprobe zu rechnen hat, nebst dem Vorkommen organischer Sauerstoff- und Schwefelverbindungen bedingt, daß es aussichtslos ist, zu einer individuellen Bestimmung der Komponenten in dieser zu kommen, soweit es sich nicht um eine besonders leichtflüchtige und darum verhältnismäßig einfache zusammengesetzte Fraktion handelt. Man muß sich statt dessen mit einem Nachweis und einer mehr oder weniger genauen Schätzung der verschiedenen vorkommenden Kohlenwasserstoffklassen zufrieden geben; aber auch diese Aufgabe trifft auf Schwierigkeiten, was darauf beruht, daß Polymerisation und undefinierte Prozesse eintreten, die zur Bildung teer- und harzartiger Produkte führen können und das weitere Verarbeiten erschweren. Nur solche Hilfsmittel, mittels deren nur besonders reaktionsgeneigte Stoffe in möglichem unverdorbenem Zustand entfernt werden können, kommen darum in Frage.

Ein Vergleich zwischen dem Rohbenzin, das bei den verschiedenen Öfen erhalten wird, und das bei der Ljungström-Anlage fällt so aus, daß die

Ofenbenzine einander sehr gleich sind mit etwa 45% Olefinen, 25% Paraffinen, 15% Naphtenen und 15% Aromaten, während das Ljungström-Benzin etwa 15% weniger Olefine, aber 15% mehr Paraffine aufweist. Der Schwefelgehalt im Ofenbenzin ist 1,2—1,3%, während er sich im Ljungström-Benzin nur auf 0,8% beläuft. Eine Untersuchung der Zusammensetzung der eingehenden Schwefelverbindungen ist ausgeführt worden. Folgende Schwefelverbindungen sind isoliert und identifiziert worden: Schwefelwasserstoff, Methylmerkaptan, Schwefelkohlenstoff, Dimethyldi- und Dimethyltrisulfid, Diäthylidisulfid, Äthylmerkaptan, n- und iso-Propylmerkaptan, Tiophen, α - und β -Methyltiophen und höhere Homologe, Thiokresole und alkylierte Tiophene.

80—90% der Schwefelverbindungen bestehen aus Tiophen und seinen Homologen, wenn die niedrigsten Fraktionen ausgenommen werden. In diesen wiegen Merkaptan und Schwefelkohlenstoff vor. Der Merkaptangehalt fällt kräftig mit dem Siedepunkt des Benzins, und schon Butylmerkaptan findet sich nur in sehr kleinen Mengen. Der Phenolgehalt im Bezin beläuft sich auf 2—3 kg pro m³.

Die Leuchtöl- und Dieselfraktion

Ebenso wie die Benzinfraktion <200° analytisch ziemlich gut untersucht ist, ist auch die 200—300°-Fraktion aufgenommen worden. Die Fraktion ist neutralisiert, und Teersäuren und Teerbasen sind weggenommen worden, worauf das Neutralöl umdestilliert worden ist. Das destillierte Öl ist durch aktive Kieselgur mit Petroläther eluiert worden, das Adsorbens ist wie bei der Chromatographie untersucht worden, und das Eluierte ist von neuem durch eine Adsorptionskolonne passiert und das Filtrat fraktioniert worden. Die Fraktionen sind auf ihre physikalischen Konstanten untersucht worden, wobei folgende Schlüsse auf die allgemeine chemische Zusammensetzung des Öles gezogen worden sind:

- 20% gesättigte Kohlenwasserstoffe (Paraffine und Naphtene);
- 25% Olefine (wahrscheinlich von überwiegendem cyklischem Charakter);
- 15% Kohlenwasserstoffe von kondensiertem Ringtyp mit etwa einem Drittel der Kohlenwasserstoffe von Aromatcharakter;
- 10% Kohlenwasserstoffe von kondensiertem Ringtyp mit etwa der Hälfte der Kohlenwasserstoffe von Aromatcharakter;
- 20% Kohlenwasserstoffe von überwiegendem Aromattyp;
- 8—10% heterocyklische Verbindungen mit Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff im Molekül.

Das Schweröl

Die Zusammensetzung des schweren Öles ist noch nicht im einzelnen festgestellt. Doch steht fest, daß die Öle sämtlich sehr reich an Aromaten und arm an Paraffinen sind. Dies gilt vor allem für die Ofenöle. Der Olefingehalt ist verhältnismäßig hoch. Der Schwefelgehalt ist für Ofen- bzw. Ljungström-Öl 1,7 bzw. 1,2%, der Phenolgehalt beträgt 1—2%. Infolge des hohen Aromatengehaltes ist das spez. Gewicht 0,98 bzw. 0,92. Der Erstarrungspunkt ist niedrig.

Trotz einer scheinbar zur Herstellung von Transformatoröl ungeeigneten Zusammensetzung des Rohöles sind zu diesem Zwecke Untersuchungen ausgeführt worden, und das Resultat ist insofern überraschend geworden, als Transformatoröl von sehr guter Qualität erzielt worden ist. Zwei Methoden sind angewendet worden, nämlich die Extraktionsmethode bzw. die Hydrierungsmethode. Die Ausbeute des Transformatoröles und dessen Qualität ist von der Behandlung des Rohöles, dem Extraktionsmittel, dem Extraktionsverfahren und dem Nachraffinierv erfahren abhängig.

Bei Extraktion mit Furfurol unter Kühlung nach einem kontinuierlichen Verfahren in mehreren Schritten von einem so nachsichtig wie möglich getoppten Ljungström-Öl und nachfolgende Raffination mit Oleum und Natronlauge- und Bleicherdebehandlung wird eine Ausbeute von etwa 9 Gewichts-%, auf ungetopptes Rohöl gerechnet, erhalten. Diese Ausbeute gibt ein Transformatoröl mit einem Flammpunkt $< 115^{\circ}\text{C}$, einer Schlammzahl $< 0,25$ und eine Säurezahl nach der Oxydation von 0,6. Gleichzeitig mit dem Transformatoröl sollten kleinere Mengen vollguten Motorschmieröles erhalten werden können. Ein Ofenöl gibt eine erheblich schlechtere Ausbeute. Erst nach Hydrierung ist das Ofenöl als Rohöl zur Transformatorölherstellung verwendbar.

Die Hydrierversuche sind entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich über einen fest angeordneten Katalysator ausgeführt worden; die Hydrierung ist bei 200 atü und 375° durchgeführt worden. Katalysatoren sind durch die Tablettierung geeigneter Molybdän- oder Wolframsulfide hergestellt worden, die kleine Mengen Chrom- oder Kobaltsulfide enthalten. Eine leichte Schwefelsäureraffination des hydrierten Öles gibt ein Transformatoröl von hoher Klasse. Dies gilt sowohl für Ofen- als Ljungström-Öl.

Das schwere Öl ist mit Rücksicht auf seine Fähigkeit untersucht worden, Holz zu imprägnieren, um dies gegen Fäule zu schützen. Toxische und mykologische Untersuchungen haben gezeigt, daß sich das Schieferöl in dieser Beziehung gut mit dem Kreosotöl messen kann. Dies gilt besonders für das Öl, das mit 4—5% der Phenole versetzt worden ist, die aus dem Benzin gewonnen werden können.

Hydrierung

Eine andere Weise, einen besseren Wert des schwereren Schieferöles zu erhalten, wäre, wenn man es durch ein Krackverfahren in Benzin überführen könnte. Diese Möglichkeit ist mit der I.G.-Farbenindustrie diskutiert worden, die uns ein Angebot über eine katalytische Druckhydrierungsanlage abgegeben hat.

Von 80000 t Rohöl werden 68000 t Destillat und 12000 t Rest erhalten, der nicht zu weiterer Behandlung geeignet ist. Die Hydrierung von den 68000 t Destillaten gliedert sich in zwei Stufen: 1. eine Vorhydrierung, 2. eine Benzinierung.

In der Vorhydrierung wird das Destillat unter Zugabe von gleichfalls vorkomprimiertem Wassergas bei ca. 300 atü über feste Kontakte zu Mittelöl und Benzin verarbeitet. Die Reaktionsgase werden abgesaugt und kommen nach einer Wäsche und Zugabe von Frischwasserstoff aufs neue in den Reaktionsofen. In der Benzinierung wird das Mittelöl aus der Vorhydrierung in

Dampfform zusammen mit Wasserstoff bei 300 atü ebenfalls über fest angeordnete Kontakte geleitet, wobei es größtenteils in Benzin übergeführt wird, während das nicht umgewandelte Mittelöl mit dem Endprodukt der Vorhydrierung in die Benzinierung zurückgeleitet wird. Der Wasserstoff wird im Kreislauf der Reaktion wieder zugeführt. Das erhaltene Rohbenzin wird stabilisiert und mit Natronlauge und Wasser gewaschen.

Das gewonnene Fliegerbenzin hat folgende Eigenschaften:

Spez. Gew. 0,72	Dampfdruck (Reid) 0,5 Atm (38°)
Siedekurve (A.S.T.M.)	Gumgehalt max 5 mg/100 ml
Siedebeginn unter 60°	S-Gehalt max 0,1 %
10 % maximal 70°	Oktanzahl CFR Motor-Methode 70
50 % 105°	„ mit 0,12 Vol.-% Bleitetraäthyl 90
90 % 150°	
97 % 160°	

Katalytische Entschwefelung

Das in Betrieb befindliche Raffinierv Verfahren ist technisch das richtigste, aber es ist mit gewissen Nachteilen vereinigt, von denen die wichtigsten sind:

1. Verbrauch von Chemikalien (Schwefelsäure, Natronlauge und Methanol);
2. die Benzinausbeute ist nur 75%, der wirkliche Verlust γ doch nur 5%;
3. der Schwefelgehalt 0,2%, die Oktanzahl 70—72. Die Bleiempfindlichkeit ist schlecht.

Eine andere denkbare Raffiniermethode ist die katalytische Entschwefelung unter hydrierenden Bedingungen. Diese ist in kleinem Maßstabe mit so gutem Erfolg vollzogen worden, daß eine halbgroße Anlage gegenwärtig aufgebaut wird. Die Raffination geht so vor sich, daß ein mit Lauge behandeltes Rohbenzin mit Wasserstoffgas oder mit entschwefeltem Schiefergas gemischt, vorgewärmt und unter erhöhtem Druck (15—50 atü) in einen mit Katalysator gefüllten Reaktor eingeführt wird. Die Kontaktzeit beträgt 30—60 sec. Die Reaktionsprodukte werden weggeführt und heruntergekühlt. Das nicht kondensierbare Gas wird von Schwefelwasserstoff frei gewaschen und geht in den Prozeß zurück. Der Katalysator kann nach Verwendung reingebrannt und von neuem verwendet werden.

Für Hydrierung bei 300° ist die Benzinausbeute 95—98%; 0,5% ist reiner Verlust, während der Rest aus Heizöl besteht. Der Schwefelgehalt des Benzins hängt mit der Oktanzahl zusammen.

Schwefel 0 %	Oktanzahl 60
„ 0,2 %	68
„ 0,2 %, Pb(Äth) ₄ 0,7 % ₁₀₀	Oktanzahl 77.

Wenn die Hydrierung bei höherer Temperatur (550°) erfolgt, entsteht hauptsächlich Gasol, und die Oktanzahl des Benzins wächst mit der gebildeten Gasmenge.

Gasmenge 5 %	Oktanzahl 65
„ 15 %	70
„ 25 %	75
„ 15 %, Pb(Äth) ₄ 0,7 % ₁₀₀	Oktanzahl 83.

Die Asche

Als Abfallsprodukte erhält man eine Asche mit 300—400 Wärmeeinheiten in einer Quantität von 80 %, auf den eingehenden Schiefer gerechnet. So ist es ganz natürlich, daß die Gesellschaft gezwungen worden ist, die Möglichkeiten zu untersuchen, die vorhanden sind, um diese Asche auszunutzen. Die Asche enthält u. a.:

etwa 55 %	SiO_2
„ 15 %	Al_2O_3
„ 10 %	Fe_2O_3
„ 4 %	K_2O

Viele Forscher haben sich viele Jahre mit dem Problem beschäftigt, hieraus u. a. Kali und Aluminium zu gewinnen, und auch wir in Kvarntorp haben diese Aufgabe bearbeitet. Nach Hedvall-Nordengren's Methode haben wir eine feinkörnige Mischung von Asche und Kalk in Autoklav bei 20 atü 4 Stunden lang erhitzt.

Hierbei reagiert der Kalk unter Bildung von Kalzium-Aluminiumsilikaten, wobei der Kaligehalt der Asche freigemacht wird und als Kaliumhydroxyd in Lösung geht, welches nach Autoklavieren mit Wasser ausgelaugt werden kann. Die in Kvarntorp in halbgroßem Maßstabe gemachten Versuche ergaben indessen, daß sowohl die Filtriergeschwindigkeit als auch die Kalikonzentration der Laugelösung ziemlich niedrig wurde. Man muß deshalb mit hohem Eindampfkosten rechnen, weshalb die Herstellung von Kali nach dieser Methode nur bei ganz außerordentlichen Umständen im Lande verantwortlich ist.

Bei einer anderen Methode wird der Schieferkoks, d.h. entgaster, aber nicht völlig ausgebrannter Schiefer, unter solchen Bedingungen geschmolzen, daß der Hauptteil des Eisens als ein verhältnismäßig hochprozentiges Kieseisen erhalten wird unter gleichzeitiger Bildung einer Schlacke, die gekörnt und mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt wird. Eine Ausbeute von 90 % Al_2O_3 und 80 % K_2O wurde erhalten. Der durch Zusatz von Kaliumsulfat gefällte Kalialaun war von guter Qualität. So enthielt er nur 0,003 % Fe_2O_3 und 0,02 % SiO_2 . Er kann durch Autoklavieren gespalten oder mit Natriumsulfid gefällt werden. Der Schmelzprozeß ist ziemlich kostspielig und die Methode wäre wirtschaftlich nicht lohnend, wenn man nicht gleichzeitig einige Schwermetalle wie z. B. Uran, Vanadium und Molybdän gewinnen könnte. Solche Methoden werden gerade bearbeitet.

Baumaterial

a) Leichtbeton. Wenn wir die Aschenanalyse betrachten, so geht, nach der Zusammensetzung zu urteilen, hervor, daß das Produkt als eine Art von Baumaterial verwendbar sein könnte. Es ist ja lange bekannt, daß in Feldöfen gebrannte Schieferasche seit vielen Jahren in Mischung mit Kalk zur Herstellung von Leichtbeton verwendet worden ist. Diese Rohstoffe werden zu einem Mehl gemahlen, das mit Wasser verrührt und mit Aluminiumpulver versetzt wird. Nach einer Zeit geht die Masse auf und wird so fest, daß sie in Blöcke geschnitten werden kann, welche dann bei 10 kg/cm² Dampfdruck ungefähr 15 Stunden autoklaviert werden. Das Material bekommt eine Festig-

keit von 60—70 kg/cm² bei einem Volumengewicht von 0,7. Es wurden Versuche gemacht, gut ausgebrannte Asche und den Abfallhaufen in Kvarntorp, in Schachtöfen gebrannten Schieferkoks und Kalk, Asche mit Kalk teils intim, teils chargenweise gemischt und gesintert und Asche direkt aus den Bergh-Öfen zu verwenden. Keineswegs sind schon völlig akzeptable Resultate erhalten. Die besten Resultate werden erhalten, wenn Asche und Kalk chargenweise zusammengesintert werden. In Zusammenhang mit diesen Versuchen sind gewisse rein theoretische Untersuchungen an der Chalmers Technischen Hochschule in Göteborg unternommen worden. So sind z. B. Aktivitäts- und Löslichkeitsversuche mit verschiedenen Aschen gemacht worden. Gewisse Unterschiede zwischen ihnen sind festgestellt worden aber kein Zusammenhang zwischen diesen und den Eigenschaften der aus den verschiedenen Aschen hergestellten Leichtbetonproben liegt bisher vor.

b) Mauerstein. Zur Zeit ist eine Versuchsherstellung von Ziegelstein oder Mauerstein im Gang. Die Ausgangsmaterialien bei der Herstellung von Mauersteinen sind Asche, Kalk, Wasser und Chemikalien. Diese Materialien werden gut gemischt, und die Wassermenge wird so gewählt, daß die Konsistenz der erhaltenen Mischung geeignet wird. Je kleinere Wassermengen man verwendet, um so besser ist es. Die Korngröße der Asche und des Kalkes und besonders der Qualität des letzteren ist von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften des Steines. Völlig ausgebrannte Asche vom Aschehaufen gibt den besten Stein. Die Qualität des Steines ist von dem Herstellungsverfahren stark abhängig. Systematische Versuche sind durchgeführt worden, um alle die Faktoren zu untersuchen, die auf die Eigenschaften des Steines einwirken. Eine Dampfbehandlung (1 atü) bei etwa 80° 20—24 Stunden lang nach dem Gießen bringt unbestreitbare Vorteile mit. Der Zusatz von Chemikalien beschleunigt den Bindungsvorgang, gibt dem Stein eine höhere Festigkeit (ca. 200 kg/cm² bei einem Volumengewicht von 1,4—1,5) und bewirkt, daß die Qualität des Kalkes von geringerer Bedeutung wird.

Bisher gemachte Untersuchungen und Analysen zeigen, daß die Wärmedurchgangszahl etwas niedriger wird als die des gebrannten Mauerziegels von entsprechender Festigkeit und von Volumengewicht, daß die Frostbeständigkeit des dampfbehandelten Steines mit der völlig vergleichbar ist, die vom Fassadeziegel verlangt wird, daß die Wasserabsorption nicht größer ist als die des gebrannten Mauerziegels, und daß Salzausfällung nur dann eintritt, wenn zuviel Chemikalien zugesetzt worden sind. Bezüglich des Krümpens und des Schwellens entspricht dieser Stein den Normen, die man z. B. für Leichtbeton aufstellt, was genügen dürfte.

c) Zement. Untersuchungen sind auch ausgeführt worden, um festzustellen, ob Schieferasche als Füllmittel in Zement möglicherweise ausnützbare wäre. Die Betonmasse, deren Festigkeitseigenschaften untersucht werden sollten, wurde aus Kies, Wasser und Zement allein oder mit einer gewissen Menge zu verschiedenen Größen gemahlter Schieferasche gemischt bereitet. Die Probewürfel wurden nach 28 Tagen gedrückt. Die Versuche zeigten, daß die Asche sich nicht als ein inertes Material verhielt, sondern in irgendeiner Weise an dem Binden und Härten teilnahm. Die Zerkleinerungsfinheit war von großer Bedeutung. Eine Beimengung von 25—40% sehr fein zerkleinerter Asche (<0,06 mm) konnte erlaubt werden, ohne daß die Festigkeitseigen-

schaften merklich schlechter wurden; aber ein kleiner Kalkgehalt der Asche bewirkte, daß der Beton zum Schwellen neigte, während die Frostbeständigkeit vermindert und das Härten verlangsamt wurde. Eine Beimengung derselben Chemikalien, die bei der Mauersteinfabrikation verwendet werden, hatte offenbar keine Wirkung auf die Festigkeit.

Das Schwelgas

Das Restgas, das nach dem Herausnehmen des Gasols annähernd folgende Zusammensetzung hat: 6% CO_2 , 1,5% O_2 , 40% N_2 , 1,5% C_2H_4 , 0,5% CO , 26% H_2 , 15% CH_4 und 9,5 C_2H_6 , wird gegenwärtig nur als Brennmaterial und zur Dampf- und Krafterzeugung verwendet. Wir haben indessen seit einigen Monaten mit einer deutschen Firma diskutiert, ob nicht dies Restgas recht gut zur Produktion von Ammoniak verwendet werden könnte. Die deutsche Firma hat gewisse Vorschläge vorgelegt und hat den Erfolg erreicht, daß die Bedingungen einer Ammoniakanlage sehr günstig in Kvarntorp sind. Das Projekt wird gegenwärtig von uns bearbeitet, und wahrscheinlich wird die Ölanlage in Kvarntorp mit einer Ammoniakanlage ausgebaut. In der ersten Etappe erhält diese eine Leistungsfähigkeit von 50 t Primärstickstoff pro Tag.

Grundforschung

Es ist von größter Bedeutung, daß alle die Faktoren wohl bekannt sind, die die quantitativen und qualitativen Resultate der Ölgewinnung beeinflussen. Die wichtigsten von diesen Faktoren sind die Schweltemperatur und die Erhitzungsgeschwindigkeit. Andere Faktoren sind die Anwesenheit von Wasserdampf und von entgastem Schieferkoks, der Dampfdruck u. a.

In den ersten Schwelversuchen wurden gewisse Beobachtungen gemacht, die darauf deuten, daß der Übergang des Kerogens oder des Bitumens zu Öl und Gas nicht in einem Schritt, sondern in wenigstens zwei Schritten, d. h. über ein Zwischenprodukt führt, was auch durch Extraktionsversuche des Schiefers mit Trichloräthylen bestätigt worden ist. Zwischenstoffe konnten extrahiert werden, ehe die Ölbildung begonnen war. Die Ausbeute an Extrakt war anfangs größer als die Ausbeute an Öl, was darauf deutet, daß die erste Umwandlung des Kerogens eine andere Reaktion als die Ölbildung wäre. Die Siedepunkte der Extrakte waren hoch, weshalb sie nicht destilliert werden konnten, und da sie chemisch ziemlich indifferent waren, wurde Chromatographie versucht.

Ein besonderes Interesse ist der Bildung der im Öle und Wasser befindlichen Schwelprodukte, Schwefelwasserstoff, Wasser, Kohlensäure und Stickstoffverbindungen, gewidmet worden. Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Substanzen bei verschiedenen Temperaturen ist eine andere als die der Hauptbestandteile des Öles und des Schwelgases. Diese Substanzen werden nicht in denselben Reaktionen oder aus demselben Grundmaterial wie die Kohlenwasserstoffe gebildet, sondern in Nebenreaktionen, die indessen auch große wirtschaftliche und technische Bedeutung besitzen. Man braucht ja nur die Schwefelgewinnung und die Schwefelverbindungen des Öles zu betrachten.

Im Zusammenhange mit den genannten Schwelungs- und Extraktionsversuchen sind gewisse Untersuchungen im Gang über die Chemikalien-

behandlung von Schiefer. Bisher ausgeführte Versuche und Resultate dürfen nur als vorläufig aufgefaßt werden. Die Untersuchungen sollen fortgesetzt und die chemische Struktur des Kerogens und der Zwischensubstanzen näher studiert werden. Zahlenmäßige Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Variablen können erst dann aufgeklärt werden, wenn ein größeres Versuchsmaterial vorliegt. Durch ein fortgesetztes Studium dürfte ein tieferer Einblick in die Reaktionen gewährt werden, die zur Ölbildung leiten, gleichzeitig, wie der Zusammenhang zwischen den Bedingungen während der Schwelung und der Bildung verschiedener Nebenprodukte aufgeklärt werden sollte. Es ist ja denkbar, daß man durch eine geeignete Kombination von verschiedenen Prozessen eine höhere Ausbeute organischer Substanz aus dem Schiefer erhalten kann, als durch reine Verschwelung erzielbar ist.

Neue Schwelmethoden werden zur Zeit erprobt. In erster Linie gilt es, eine Methode zu finden, nach der man das zur Zeit unausgenutzte Gestübbe verbrennen kann. Die Prinzipien, die in Amerika für katalytische Krackung versucht worden sind, werden wir in erster Linie studieren. In Amerika hat man auch Versuche mit Schiefer gemacht, aber in diesem Falle muß beachtet werden, daß amerikanischer und schwedischer Schiefer sich wahrscheinlich ganz verschieden verhalten.

Auch die Hydrierung von Schiefer ist studiert worden, wobei man gefunden hat, daß die Ausbeute an Öl durch Hydrierung im rotierenden Autoklaven bei einer Temperatur von ca. 400° und einem Anfangsdruck von 20 atü ganz wesentlich erhöht werden kann. Das erhaltene Öl ist schwer, und das gewonnene Benzin hat einen niedrigen Gehalt von Schwefel und von Olefinen. Diese Hydrierungsuntersuchungen werden in Zusammenhang mit den Schwelungs- und Extraktionsversuchen fortgesetzt werden.

Die Wirtschaftlichkeit

Es ist klar, daß, wenn der schwedische Schiefer während normalen Zeiten an den Grenzen der Möglichkeit einer wirtschaftlichen Ausbeute liegt, dies nur durch rationelle Arbeitsweisen und Ausbau der Nebenproduktherstellung möglich zu machen sein wird. Es fehlen nicht Voraussetzungen dafür, man muß aber beachten, daß die Schwierigkeiten groß sind und daß eine schwere Konkurrenz von dem Ausland zu erwarten ist. Das Gehaltkonto beträgt gegenwärtig ungefähr 50% der Gesamtkosten und kann schwerlich vermindert werden, ehe erneute Rationalisierungen durchgeführt worden sind. Man muß bedenken, daß bisherige Produktion und Betrieb mit einem großen Ausbauprogramm parallel gegangen ist. Die Anlage wurde sehr schnell erbaut, und von den verschiedenen Methoden war sehr wenig bekannt. Nur aus gewonnenen Erfahrungen können fortlaufende Umbau- und Neuerungsarbeiten durchgeführt werden.

Es besteht kein Bedenken, daß durch die größere Leistungsfähigkeit der Bergh-Öfen das bei diesen Öfen hergestellte Öl in Preislage mit Importöl konkurrieren kann.

Was die beiden anderen Öfen betrifft, sind die größten Hoffnungen an den Rockesholm-Öfen geknüpft, und wenn der Umbau dieses Ofens, der jetzt in Etappen geschieht, wirklich eine erhöhte Leistungsfähigkeit von 60% mit

sich führt, so dürfte die Entwicklung in Kvarntorp so werden, daß die beiden IM-Öfen, wenn ihre Zeiten vorbei sind, nicht durch solche neuen, sondern durch einen neuen Bergh-Ofen ersetzt werden. Die Wirtschaftlichkeit der Ljungström-Anlage ist beinahe ganz von dem Kraftpreise abhängig. Erst an einem Preise unter 1,5 öre/kWh kann dies Öl mit dem Importöl zum Tagespreise konkurrieren.

Und so zu den Kosten. Ich teile Kvarntorps Geschichte in zwei Teile ein. Die erste 1942—1.7.1946, als der Import von Öl wieder in Gang gekommen war, und die zweite 1.7.1946—1.7.1950.

Bis 1946 waren 81000000 kr investiert worden, und gleichzeitig waren 33000000 kr zum Betrieb notwendig gewesen. Dies bedeutet 50 öre/l Öl (220000 m³). Wenn man weiß, welche Kosten die übrigen, innerhalb des Landes produzierten Ersatzbrennstoffe erforderten, so muß man sagen, daß die Schieferölherstellung gerechtfertigt gewesen ist. Die geringen Ölmengen, die während des Krieges importiert werden konnten, kosteten auch viel mehr als 50 öre/l.

Nach dem Jahre 1946 hat Kvarntorp weiter 22000000 kr erhalten, um die Gasolanlage zu installieren und die Bergh-Öfen umzubauen. Heute haben wir einen jährlichen Betriebsverlust von ungefähr 2000000 kr. Nach dem Umbau 1953 rechnen wir mit einem jährlichen Überschuß von etwa 1000000 kr. Erst wenn die Ammoniakanlage fertig ist, hat Kvarntorp indessen einen sicheren Überschuß hauptsächlich dadurch, daß Restgas und Dampf einen größeren Wert bekommen haben.

Bei der Produktion der elektrischen Energie hat heute beispielsweise das Gas nur einen Wert von 0,31 öre/Mcal, welches nur 20,50 kr/t Steinkohle entspricht. Nach der Fertigstellung der drei Bergh-Öfen sind die entsprechenden Daten 0,35 bzw. 22,50, während wir nach der Fertigstellung der Ammoniakanlage die Daten 1,00 öre bzw. 65 kr/t haben. Weiter kommen wir nicht.

Für das Heizöl erhält Kvarntorp 10 öre/l und für das Benzin nur 16 öre/l, obwohl das Benzin an der Tankstelle 72—74 öre/l kostet. Die Benzinststeuer ist sehr hoch, aber von dieser bekommt Kvarntorp nichts.

Zusammenfassend möchte ich hervorheben, daß die Kvarntorpgesellschaft unter ganz besonderen Produktionsverhältnissen arbeitet. Die Schiefervorräte sind gewiß groß, der Ölgehalt aber ist niedrig. Der Schiefer ist schwefelreich und große produktionstechnische Schwierigkeiten und Probleme müssen darum gelöst werden. Es kann indessen kaum ein Zweifel bestehen, daß die Produktionskosten in Kvarntorp nach der Durchführung verschiedener Rationalisierungs- und Ausbauprogramme auf ein Niveau zu sinken kommen, die gut seine Tätigkeit ausschließlich von unternehmerwirtschaftlichem Gesichtspunkt gesehen rechtfertigt. Es liegt in der Natur der Sache, daß Kvarntorp nach einer Tätigkeit von nur 8 Jahren diesen Punkt noch nicht hat erreichen können. Die gegenwärtige Marktlage der Kapitalwarenindustrie erschwert und verzögert die Durchführung projektierter Rationalisierungsprogramme, und für Kvarntorp, dessen Tätigkeit Spezialapparate erfordert, wird die Durchführung von solchen besonders kompliziert. Dies bedeutet indessen nicht, daß das gesetzte Ziel nicht erreicht werden könnte. In diesem Falle werden gewisse Hoffnungen auf die gemeinsame Arbeit gesetzt, die im

letzten Jahre mit West-Deutschland in Gang gekommen ist. Im Gedanken an den Kostenrahmen, in welchem die Gesellschaft jetzt arbeitet, und an vorliegende Voraussetzungen zu weiteren Verbesserungen sind die Aussichten, daß die Gesellschaft innerhalb weniger Jahre einen Verdienst abwirft, offenbar. Im übrigen sind die Forschungsaufgaben und die technische Arbeit, die in Kvarntorp zu Ende geführt worden ist, von Bedeutung für die schwedische Industrie überhaupt gewesen. Durch Kvarntorp ist dem Lande ein neuer Typ von Industrie zugeführt, die einen wertvollen Zuschuß zu dem Produktionsvolumen des Landes ist und einen wertvollen Beitrag zu der technischen und wissenschaftlichen Erfahrung des Landes liefert.

Zusammenfassung

Als Schweden während des Krieges gezwungen war, selbst Öl zu produzieren, wurde 1942 in Kvarntorp ein Werk zur Ausbeutung der dortigen gewaltigen Lager von Ölschiefer errichtet, der 4,5% bis 6,5% Öl liefert. Während der Blockade war die Wirtschaftlichkeit nicht so wichtig; und bis zum Wiederbeginn der Ölimporte (1946) wurden 81 000 000 sv.kr investiert und 33 000 000 kr als Betriebszuschuß verbraucht. Damit wurden 220 000 m³ Öl zu 50 öre/l Öl produziert. Seitdem sind weitere 22 000 000 kr investiert worden bei einem jährlichen Betriebsverlust von nur noch 2 000 000 kr. Nach weiteren Umbauten ist ab 1953 mit einem jährlichen Betriebsüberschuß von 1 000 000 kr trotz so geringer Erlöse wie 0,10 kr/l Heizöl und 0,16 kr/l Benzin zu rechnen.

Dieser einzigartige Erfolg war nur durch fortwährende Verbesserung der Verarbeitungsmethoden und Ausbau der Nebenproduktgewinnung möglich. Der Autor berichtet hier zusammenfassend über die Zusammensetzung und Förderung des Schiefers, die verschiedenen Ofensysteme, die Ölgewinnung „in situ“ nach Ljungström, die Koksverbrennungsanlage, die Kalköfen, die Ausnutzung des Schwelgases, die Leichtbenzinanlage, das Brennmaterial, die Raffinieranlage und wertet die verschiedenen Methoden vergleichend. Schließlich wird an Primärprodukten das Öl, die Leuchtöl- und Dieselfraktion, das Schweröl, die Hydrierung, die katalytische Entschwefelung, die Asche, an Baumaterialien Leichtbeton, Mauersteine, Zement und das Schwelgas besprochen. Die beiden letzten Abschnitte behandeln Forschung und Wirtschaftlichkeit.